

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-371382

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

C23C 28/02

B32B 15/08

C23C 14/20

C23C 18/18

H01G 4/12

H01G 4/30

(21)Application number : 2001-181449

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.2001

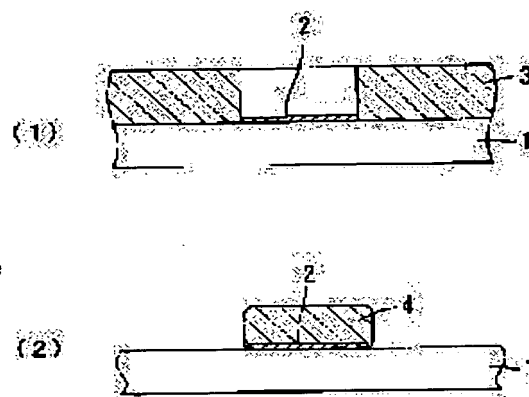
(72)Inventor : AKIYOSHI TEPPEI

(54) METAL FILM, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, LAMINATED CERAMICS ELECTRONIC COMPONENT, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a metal film for forming an inner conductive film of a laminated ceramic electronic component, which is satisfactorily peeled from a supporting substrate employed for forming the metal film.

SOLUTION: The method for manufacturing the objective metal film comprises forming the first metal layer 2 on the support substrate 1 of which the surface is composed of an organic material, by applying vacuum deposition, and forming the second metal layer 4 on the first metal layer 2, by applying electroless plating. At this time, the method satisfies the expression of $d < -2.08 \times 10^{-7}T^3 + 1.01 \times 10^{-3}T^2 - 1.68T + 959$, for the relationship between a temperature T (K) of an vaporizing source during vapor deposition for forming the first metal layer 2, and thickness d (nm) converted from vaporized quantity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The vacuum evaporation process at which a front face applies vacuum deposition and forms the 1st metal layer on the support base which consists of the organic substance, Have the nonelectrolytic plating process which applies nonelectrolytic plating and forms the 2nd metal layer on said 1st metal layer, and it sets at said vacuum evaporation process. The manufacture approach of a metal membrane that temperature [of the evaporation source at the time of vacuum evaporation] T (K) and relation with thickness reduced property [of the amount of vacuum evaporation] d (nm) are characterized by fulfilling the conditions expressed with the formula of $d < -2.08 \times 10^{-7} T^3 + 1.01 \times 10^{-3} T^2 - 1.68 T + 959$.

[Claim 2] The organic substance which constitutes the front face of said support base is the manufacture approach containing at least one sort chosen from the group which consists of silicone, a long-chain alkyl polymer, polyolefine, alkyd resin, and a fluorine compound of a metal membrane according to claim 1.

[Claim 3] It is the manufacture approach of a metal membrane according to claim 1 or 2 by which patterning is carried out by forming said 1st metal layer through a mask in said vacuum evaporation process.

[Claim 4] The manufacture approach of a metal membrane according to claim 1 to 3 that the temperature T of said evaporation source is 1680K or less.

[Claim 5] Said 1st metal layer is the manufacture approach containing at least one sort of metals chosen from the group which consists of palladium, iron, gold, manganese, copper, tin, silver, lead, zinc, cadmium, a gallium, an indium, a thallium, and aluminum of a metal membrane according to claim 4.

[Claim 6] The manufacture approach of a metal membrane according to claim 1 to 3 that the temperature T of said evaporation source is 1590K or less.

[Claim 7] Said 1st metal layer is the manufacture approach containing at least one sort of metals chosen from the group which consists of copper, tin, silver, lead, zinc, cadmium, a gallium, an indium, a thallium, and aluminum of a metal membrane according to claim 6.

[Claim 8] The manufacture approach of a metal membrane according to claim 1 to 7 that the thickness reduced property d of said amount of vacuum evaporation is 40nm or less.

[Claim 9] The manufacture approach of a metal membrane according to claim 1 to 8 that said support base is cooled in said vacuum evaporation process.

[Claim 10] Said nonelectrolytic plating process is the manufacture approach of a metal membrane according to claim 1 to 9 enforced using the nonelectrolytic plating bath which contains copper or nickel as a principal component.

[Claim 11] The manufacture approach of a metal membrane according to claim 1 to 10 further equipped with the permutation plating process which carries out permutation plating of the front face at least by the matter used as the catalyst of nonelectrolytic plating of said 1st metal layer before said nonelectrolytic plating process.

[Claim 12] The metal membrane obtained by the manufacture approach according to claim 1 to 11.

[Claim 13] The metal membrane according to claim 12 used in order to form the inner conductor film with which laminating ceramic electronic parts are equipped.

[Claim 14] Laminating ceramic electronic parts with which it has the inner conductor film prolonged in accordance with the specific interface between two or more ceramic layers by which the laminating was carried out, and said ceramic layer, and said inner conductor film is given by the metal membrane according to claim 13.

[Claim 15] Laminating ceramic electronic parts according to claim 14 whose laminating ceramic electronic parts concerned are stacked type ceramic condensers.

[Claim 16] The metal membrane which was obtained by the manufacture approach according to claim 1 to 11, and was formed on said support base.

[Claim 17] The manufacture approach of laminating ceramic electronic parts equipped with the process which produces the complex which consists of said metal membrane and said ceramic green sheet by fabricating a

ceramic green sheet on said support base so that a metal membrane according to claim 16 may be covered, the process which produces a raw layered product by carrying out the laminating of said two or more complex, the process which exfoliates said support base from each aforementioned complex, and the process which calcinates said raw layered product.

[Claim 18] The manufacture approach of laminating ceramic electronic parts equipped with the process which prepares a ceramic green sheet, the process which produces the complex which consists of said metal membrane and said ceramic green sheet by imprinting a metal membrane according to claim 16 from said support base to said ceramic green sheet, the process which produces a raw layered product by carrying out the laminating of said two or more complex, and the process which calcinates said raw layered product.

[Claim 19] Laminating ceramic electronic parts obtained by the manufacture approach according to claim 17 or 18.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a metal membrane of having been suitable for using about a metal membrane, its manufacture approach, laminating ceramic electronic parts, and its manufacture approach as inner conductor film with which it is fundamentally formed with nonelectrolytic plating, and laminating ceramic electronic parts are equipped especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, laminating ceramic electronic parts like a stacked type ceramic condenser are equipped with inner conductor film like an internal electrode. The inner conductor film can be formed by various approaches. There is the approach of forming the inner conductor film using thin film coating technology, such as the vacuum system thin film forming methods and nonelectrolytic plating methods, such as the approach of forming the inner conductor film typically using the thick-film formation technique in which a conductive paste is printed and it can be burned, vacuum deposition, or sputtering, or the wet galvanizing method like electroplating.

[0003] The formation approach of the inner conductor film by the latter thin film coating technology, i.e., the manufacture approach of a metal membrane, is interesting especially for this invention.

[0004] As the manufacture approach of the metal membrane by thin film coating technology, to JP,6-302469,A On the organic film as a support base, through a mask, it has the thickness of 0.1-0.3 micrometers, and the 1st metal layer is formed by the vacuum system thin film forming method. With next, nonelectrolytic plating The 2nd metal layer is formed on the 1st metal layer, and the method of manufacturing the metal membrane which has predetermined thickness by it is indicated.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there are the following problems by the manufacture approach of the conventional metal membrane mentioned above.

[0006] (1) Generally, by vacuum evaporatio, the front face of an organic film receives a thermal damage, and receives the damage by the electron ray, and the damage by the kinetic energy of the incidence matter by sputtering. Many damages will be given to the front face of an organic film if it is going to form the nickel film by the thickness of 0.1 micrometers or more by vacuum evaporatio especially.

[0007] On the other hand, in order to be used as inner conductor film of laminating ceramic electronic parts, the metal membrane formed on the organic film is imprinted from an organic film to a ceramic green sheet, and must acquire the condition that the organic film exfoliated from the metal membrane at one of processes.

[0008] However, if the front face of an organic film receives a damage as mentioned above, the adhesion of an organic film and a metal membrane cannot go up, and good detachability cannot be acquired between an organic film and a metal membrane. In 0.5 micrometers or less, this inclination has the remarkable thickness of an especially final metal membrane.

[0009] (2) In order to form membranes in thickness of 0.1 micrometers or more by the vacuum system thin film forming method, it is the long duration need and productivity is bad.

[0010] (3) In order to manufacture the metal membrane by which patterning was carried out, when a mask is used at the time of the 1st metal stratification by the vacuum system thin film forming method, the thickness of the metal membrane which adheres to a mask for every pattern formation is set to 0.1 micrometers or more. For this reason, un-arranging [that the frequency of washing of a mask performed in order to prevent the fault of the membrane formation dimension by the gap from the initial dimension of deformation of the mask by the internal stress of the adhering metal membrane or the dimension of mask opening etc. and the various faults produced by exfoliation of a metal membrane, and exchange is high, or the life of a mask becomes short] arises.

[0011] (4) Since the thickness of the 1st metal layer is 0.1 micrometers or more, if the thickness as the whole

tends to form a metal membrane 0.5 micrometers or less, the rate of the 1st metal layer will become large with 20% or more of the whole metal membrane. Since the 2nd metal layer formed by nonelectrolytic plating originally needs and the target metal is contained in this 2nd metal layer, if the rate of the 1st metal layer becomes large, the rate of the 2nd metal layer will become small and it will be hard coming to demonstrate the engine performance for which a metal membrane is asked.

[0012] (5) Although the 1st metal layer needs to have catalyst ability to the nonelectrolytic plating for forming the 2nd metal layer, since the amount of substance required for formation of the 1st metal layer with the as thick therefore thickness of the 1st metal layer as 0.1 micrometers or more increases, the rise of cost will be caused if noble metals, such as high palladium of catalyst ability, are used in the 1st metal layer.

[0013] Then, the purpose of this invention solves a problem which was mentioned above namely, has the good detachability from a support base, When productivity's being excellent and a mask are used, washing or the exchange frequency of a mask can be reduced, Nonelectrolytic plating can be performed by making the high noble metals of catalyst ability into a catalyst, holding down that the rate of a desired metal is high, and ingredient cost. By it It is offering the metal membrane obtained by the manufacture approach of a metal membrane the conditions good membraneous quality's being obtained being satisfied, and this manufacture approach.

[0014] Other purposes of this invention are offering the manufacture approach of laminating ceramic electronic parts equipped with the metal membrane manufactured with the application of the manufacture approach of a metal membrane which was mentioned above, and laminating ceramic electronic parts.

[0015]

[Means for Solving the Problem] This invention applies vacuum deposition on the support base with which a front face consists of the organic substance. Nonelectrolytic plating is applied on the vacuum evaporation process which forms the 1st metal layer, and the 1st metal layer. It is first turned to the manufacture approach of a metal membrane equipped with a nonelectrolytic plating process which forms the 2nd metal layer, and in order to solve the technical technical problem mentioned above, it is characterized by having the following configurations.

[0016] That is, in the vacuum evaporation process mentioned above, temperature [of the evaporation source at the time of vacuum evaporation] T (K) and relation with thickness reduced property [of the amount of vacuum evaporation] d (nm) are characterized by fulfilling the conditions expressed with the formula of $d < -2.08 \times 10^{-7} T^3 + 1.01 \times 10^{-3} T^2 - 1.68 T + 959$.

[0017] As for the organic substance which constitutes the front face of the support base mentioned above, it is desirable that at least one sort chosen from the group which consists of silicone, a long-chain alkyl polymer, polyolefine, alkyd resin, and a fluorine compound is included.

[0018] Moreover, as for the 1st metal layer, in a vacuum evaporation process, it is desirable by being formed through a mask that patterning is carried out.

[0019] Moreover, as for the temperature T of an evaporation source, it is desirable that they are 1680K or less. In this case, as a metal which can be vapor-deposited at 1680K or less temperature, palladium, iron, gold, manganese, copper, tin, silver, lead, zinc, cadmium, a gallium, an indium, a thallium, aluminum, or these alloys are mentioned. Therefore, the 1st metal layer will contain at least one sort of these-enumerated metals.

[0020] The temperature T of an evaporation source is 1590K or less more preferably. In this case, as a metal which can be easily vapor-deposited at 1590K or less temperature, copper, tin, silver, lead, zinc, cadmium, a gallium, an indium, a thallium, aluminum, or these alloys are mentioned. Therefore, the 1st metal layer will contain at least one sort of metals enumerated upwards.

[0021] Moreover, as for the thickness reduced property d of the amount of vacuum evaporation, it is desirable that it is 40nm or less.

[0022] Moreover, in a vacuum evaporation process, it is desirable that a support base is cooled.

[0023] On the other hand, a nonelectrolytic plating process is preferably carried out using the nonelectrolytic plating bath which contains copper or nickel as a principal component.

[0024] Moreover, the permutation plating process that the matter used as the catalyst of nonelectrolytic plating of the 1st metal layer permutes a front face at least before a nonelectrolytic plating process may be carried out if needed.

[0025] This invention is turned also to the metal membrane obtained again by the manufacture approach which was mentioned above.

[0026] Since preferably forms the inner conductor film with which laminating ceramic electronic parts are equipped, it is used by this metal membrane.

[0027] Moreover, this invention is turned also to laminating ceramic electronic parts equipped with the inner conductor film prolonged in accordance with the specific interface between two or more ceramic layers by which

the laminating was carried out, and a ceramic layer. In such laminating ceramic electronic parts, the inner conductor film is characterized by being given by the metal membrane mentioned above by this invention. [0028] Typically as above-mentioned laminating ceramic electronic parts, there is a stacked type ceramic condenser.

[0029] This invention is turned also to the metal membrane in the condition of it having been obtained again by the manufacture approach which was mentioned above, and having been formed on the support base. Thus, by applying the metal membrane which has the gestalt formed on the support base, the manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention is enforced as follows.

[0030] The manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention By fabricating a ceramic green sheet on a support base so that the metal membrane formed on the support base may be covered on the 1st aspect of affairs It is characterized by having the process which produces the complex which consists of a metal membrane and a ceramic green sheet, the process which produces a raw layered product by carrying out the laminating of two or more complex, the process which exfoliates a support base from each complex, and the process which calcinates a raw layered product.

[0031] The manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention On the 2nd aspect of affairs, the process which prepares a ceramic green sheet, and the metal membrane formed on the support base by imprinting from a support base to a ceramic green sheet It is characterized by having the process which produces the complex which consists of a metal membrane and a ceramic green sheet, the process which produces a raw layered product by carrying out the laminating of two or more complex, and the process which calcinates a raw layered product.

[0032] Furthermore, this invention is turned also to the laminating ceramic electronic parts obtained by the manufacture approach which was mentioned above.

[0033]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is for explaining the manufacture approach of the metal membrane by 1 operation gestalt of this invention.

[0034] In manufacturing the target metal membrane, first, as shown in drawing 1 (1), the vacuum evaporatio process which applies vacuum deposition and forms the 1st metal layer 2 on the support base 1 is carried out. Here, preferably, a mask 3 is used and patterning of the 1st metal layer 2 is carried out by forming the 1st metal layer 2 through this mask 3.

[0035] For example, the thing using resistance heating, electron beam heating, induction heating, etc. as equipment for performing vacuum deposition mentioned above can be used, and an ionized cluster beam evaporation system etc. is usable.

[0036] Moreover, as for the support base 1, that by which the front face was constituted from the organic substance is used. For example, the support base 1 can consist of the organic substance, such as polyethylene terephthalate and polypropylene, can consist of things in which the film which consists of the organic substance was formed on the front face of these organic substance, or can consist of things in which the film which consists of the organic substance was formed on inorganic substances, such as stainless steel.

[0037] The film which consists of the organic substance mentioned above is for making good detachability of the support base 1 from a metal membrane and a ceramic green sheet, and the matter known as a release agent from the former can be advantageously used for it as the organic substance which constitutes this film. More specifically, the film which consists of the organic substance can consist of at least one sort chosen from the group which consists of silicone, a long-chain alkyl polymer, polyolefine, alkyd resin, and a fluorine compound. In addition, when the support base 1 whole consists of the organic substance, without forming in a front face the film which consists of the organic substance, as for this organic substance, it is desirable to be constituted including at least one sort of the organic substance which was enumerated in the top.

[0038] The gestalt of the support base 1 may have the shape of a flexible film, or may be tubed [tabular / rigid / comparatively high / or tubed / rigid].

[0039] In the vacuum evaporatio process for forming the 1st metal layer 2, it is important that temperature [of an evaporation source] T (K) and thickness reduced property [of the amount of vacuum evaporatio calculated by carrying out a monitor by the quartz-resonator thickness gage] d (nm) fulfill the conditions expressed with the formula of $d < -2.08 \times 10^{-7} T^3 + 1.01 \times 10^{-3} T^2 - 1.68 T + 959$.

[0040] The upper formula was called for by the experiment mentioned later, and if the amount of vacuum evaporation increases more than the thickness reduced property d of the range specified by this formula, the organic substance front face of the support base 1 will receive comparatively many thermal damages by vacuum evaporation, and will get worse the detachability of the metal membrane finally formed.

[0041] Moreover, since it is difficult to control such thickness using a common vacuum evaporation system although the amount of vacuum evaporatio which fills the upper formula needs to be smaller than 1nm at the

thickness reduced property d if the temperature T of an evaporation source exceeds 1680K, as for the temperature T of an evaporation source, it is desirable that they are 1680K or less.

[0042] As a metal which can be vapor-deposited at 1680K or less temperature, palladium, iron, gold, manganese, copper, tin, silver, lead, zinc, cadmium, a gallium, an indium, a thallium, aluminum, or these alloys are mentioned. Therefore, when the metal enumerated in this way is used as an evaporation source, the 1st metal layer 2 will contain at least one sort of metals chosen from the group which consists of palladium, iron, gold, manganese, copper, tin, silver, lead, zinc, cadmium, a gallium, an indium, a thallium, and aluminum.

[0043] Since the amount of vacuum evaporation which will fill the upper formula if it furthermore says and the temperature T of an evaporation source will be 1590K or less is enough if it controls to become smaller than 5nm with the thickness reduced property d, a mass-production process is managed upwards, control becomes easier, and it is more desirable than the case of 1680K or less [above-mentioned] in this point.

[0044] As a metal which can be easily vapor-deposited or less by 1590K, copper, tin, silver, lead, zinc, cadmium, a gallium, an indium, a thallium, aluminum, or these alloys are mentioned. Therefore, when the metal enumerated here is used as an evaporation source, the 1st metal layer 2 will contain at least one sort of metals chosen from the group which consists of copper, tin, silver, lead, zinc, cadmium, a gallium, an indium, a thallium, and aluminum.

[0045] What is necessary is just a complement that the nonelectrolytic plating process which is the following process mentioned later is smoothly performed about the lower limit of the amount of vacuum evaporation. However, when the thickness reduced property d of the amount of vacuum evaporation is 1nm so that the sample 1 (refer to Table 1) in the example of an experiment mentioned later may show, in the range of the amount of vacuum evaporation which can be controlled using a common vacuum evaporation system, it does not become a problem from sufficient plating being performed in a nonelectrolytic plating process substantially.

[0046] Moreover, in order to reduce the rate that metals other than a desired metal occupy in the metal membrane which is going to raise productivity and is going to acquire it although the upper limit of the amount of vacuum evaporation in which the temperature T of an evaporation source fills or less with 1180K the conditions of a formula mentioned above exceeds 40nm with the thickness reduced property d, it is desirable to control this thickness reduced property d to 40nm or less.

[0047] In order to reduce the rate of the 1st metal layer 2 as the so-called impurity in the metal membrane moreover made into the purpose in order to acquire good detachability from such a thing, it turns out that it is effective to reduce the amount of vacuum evaporation in the range which is convenient in the following nonelectrolytic plating process.

[0048] Furthermore, in order to acquire good detachability, in a vacuum evaporation process, it is good to prevent that the support base 1 is heated. Therefore, it is desirable to carry out a vacuum evaporation process, cooling the support base 1.

[0049] Next, as shown in drawing 1 (2), the nonelectrolytic plating process which applies nonelectrolytic plating and forms the 2nd metal layer 4 on the 1st metal layer 2 is carried out.

[0050] It is the case where make the principal part of the obtained metal membrane and this metal membrane is used as inner conductor film of laminating ceramic electronic parts, and when it is possible to apply a reducing atmosphere in the baking process for obtaining laminating ceramic electronic parts, as for the 2nd metal layer 4, it is desirable for the 2nd metal layer 4 to have copper or nickel, and to constitute from points, such as conductivity and cost. In this case, for example, a non-electrolytic copper plating bath, a non-electrolyzed nickel-Lynn alloy-plating bath, a non-electrolyzed nickel-boron alloy-plating bath, etc. can be used as a nonelectrolytic plating bath.

[0051] On the other hand, when it is impossible to apply a reducing atmosphere in the baking process for obtaining laminating ceramic electronic parts, the 2nd metal layer 4 has silver, palladium, platinum, or these alloys, and is constituted.

[0052] Moreover, what was used as the alloy may be used by mixing other metallic elements by the eutectoid to the various metals mentioned above. Furthermore, nonelectrolytic plating baths, such as cobalt-Lynn, cobalt-boron, and a rhodium, are also usable besides these.

[0053] When the metal which constitutes the 1st metal layer 2 mentioned above has sufficient catalyst ability to a nonelectrolytic plating bath about this nonelectrolytic plating process, nonelectrolytic plating is directly carried out on the 1st metal layer 2. Various surface treatment, such as oxide film removal and cleaning, may be performed if needed.

[0054] On the other hand, when the 1st metal layer 2 does not have catalyst ability to a nonelectrolytic plating bath, or when inadequate, it is effective that the permutation plating process that the matter used as the catalyst of nonelectrolytic plating of the 1st metal layer 2 permutes a front face at least before a nonelectrolytic plating process is carried out, and it is made to carry out a nonelectrolytic plating process after that.

[0055] At this permutation plating process, making the metal which the support base 1 with which the 1st metal

layer 2 was formed is immersed in the solution of the metal which has the catalyst ability to a nonelectrolytic plating bath, it is made to produce a substitution reaction according to the difference of redox equilibrium potential in the state of this immersion, and has catalyst ability in it adhere to the front face of the 1st metal layer 2 is performed.

[0056] As a solution of a metal with catalyst ability, a palladium chloride, a hydrochloric-acid water solution, etc. are usable.

[0057] When using the catalyst grant approach by the substitution reaction in this permutation plating process, the metal which has catalyst ability requires that redox equilibrium potential should be ** than the metal which constitutes the 1st metal layer 2. As a metal with catalyst ability, platinum, gold, silver, a rhodium, iridium, etc. are [other than palladium] usable according to the plating bath for a nonelectrolytic plating process.

[0058] By carrying out such a permutation plating process, it can become easy to lower breadth, therefore the temperature T of an evaporation source more, and the selection range of the metal used since the 1st metal layer 2 is constituted can have good repeatability as a result, and can manufacture the good metal membrane of detachability.

[0059] Moreover, although sufficient reaction may not be obtained in a nonelectrolytic plating process if there are few the amounts of vacuum evaporations when the catalyst ability of the metal which constitutes the 1st metal layer 2 is weak If a permutation plating process which was mentioned above is adopted, since the higher metal of catalyst ability can be deposited on the front face of the 1st metal layer 2, even if it lessens the amount of vacuum evaporations of the 1st metal layer 2, sufficient plating can be performed in a nonelectrolytic plating process.

[0060] As shown in drawing 1 (1), in forming the 1st metal layer 2 in a vacuum evaporation process, a mask 3 is used and patterning of the 1st metal layer 2 is carried out by it. Therefore, in a nonelectrolytic plating process, when nonelectrolytic plating is carried out, patterning as the whole metal membrane which can form the 2nd metal layer 4 only in the part in which the 1st metal layer 2 was formed, consequently is made into the purpose also becomes possible. As such a mask 3, a metal mask and various mask films can be used, for example.

[0061] In addition, as the patterning approach, not only the approach using the mask 3 which was mentioned above but the approach using various resists, such as a photoresist, is possible. Moreover, the approach of etching after formation of the 1st metal layer 2 and the approach of etching after formation of the 2nd metal layer 4 are also possible.

[0062] However, it is more advantageous to use a mask 3 like a metal mask in respect of the simplification of a process. It is because a mask 3 can be detached and attached easily, and it can be used repeatedly and the patterning condition is further acquired in the phase where the 1st metal layer 2 was formed. Moreover, it is because the process of spreading, exfoliation, and washing is unnecessary like a resist.

[0063] The metal membrane obtained as mentioned above is advantageously used, in order to form the inner conductor film of laminating ceramic electronic parts like the internal electrode for electrostatic-capacity formation of a stacked type ceramic condenser.

[0064] Drawing 2 is for explaining the 1st operation gestalt of the manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention.

[0065] The metal membrane 11 obtained by the manufacture approach of the metal membrane concerning this invention mentioned above is illustrated in the condition of having been formed on the support base 12 by drawing 2 (1). A metal membrane 11 is dealt with in the condition of having been formed on the support base 12, as shown in drawing 2 (1).

[0066] Next, as shown in drawing 2 (2), the complex 14 which consists of a metal membrane 11 and a ceramic green sheet 13 is produced by fabricating the ceramic green sheet 13 on the support base 12 so that a metal membrane 11 may be covered.

[0067] Next, as shown in drawing 2 (3), the raw layered product 15 is produced by carrying out the laminating of two or more complex 14. In addition, in drawing 2 (3), since the condition in the middle of the laminating of the compound layered product 14 is shown, only the part is illustrated about the raw layered product 15. Moreover, in drawing 2 (3), it is illustrated so that a laminating may be carried out to order from the complex 14 located more upwards.

[0068] Moreover, as shown in drawing 2 (3), complex 14 is in the condition of having been backed with the support base 12, in the phase until a laminating is carried out on the complex 14 by which the laminating was carried out before. Therefore, whenever it carries out the laminating of each complex 14, as an arrow head 16 shows from the support base 12 side, two or more complex 14 of each other is stuck by pressure by doing a pressure, and exfoliating the support base 12 after that, as an arrow head 17 shows is repeated.

[0069] In addition, the process which exfoliates the support base 12 may be carried out before the process which carries out the laminating of each complex 14.

[0070] When the raw layered product 15 is for obtaining a stacked type ceramic condenser, in a laminating process, alignment between metal membrane 11 is performed so that the internal electrode for electrostatic-capacity formation may be given by the metal membrane 11 which counters through the ceramic green sheet 13.

[0071] If needed, the raw layered product 15 is cut so that the layered product chip for each laminating ceramic electronic parts may be obtained, it carries out a cleaning process after that, and, subsequently to a baking process, is attached.

[0072] And laminating ceramic electronic parts like the stacked type ceramic condenser made into the purpose are completed by forming a terminal electrode etc. on the outside surface of the layered product after baking.

[0073] Drawing 3 is for explaining the 2nd operation gestalt of the manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention.

[0074] The condition that the metal membrane 21 is formed on the support base 22 is shown in drawing 3 (1) like what was shown in drawing 2 (1).

[0075] Moreover, the ceramic green sheet 24 fabricated on the carrier film 23 is shown in drawing 3 (1).

[0076] Thus, after the ceramic green sheet 24 fabricated on the metal membrane 21 formed on the support base 22 and the carrier film 23 is prepared, respectively, sequential operation of the following processes is carried out.

[0077] First, as shown in drawing 3 (2), the process which produces the complex 25 which consists of a metal membrane 21 and a ceramic green sheet 24 is carried out by imprinting a metal membrane 21 from the support base 22 to the ceramic green sheet 24.

[0078] A metal membrane 21 is imprinted more by the detail from the support base 22 to the ceramic green sheet 24 by the metal membrane 21 formed on the support base 22 and the ceramic green sheet 24 backed with the carrier film 23 piling up, being in the condition, pressing the support base 22 and the carrier film 23 in the direction of a lap, and exfoliating the support base 22 after that, as an arrow head 26 shows.

[0079] Next, as shown in drawing 3 (3), the process which produces the raw layered product 27 is carried out by carrying out the laminating of two or more complex 25. In addition, in drawing 3 (3), it is illustrated so that a laminating may be carried out to order from the complex 25 which a part of raw layered product 27 is illustrated, and is located more upwards like the case of drawing 2 (3).

[0080] Moreover, complex 25 is in the condition of having been backed with the carrier film 23, in the phase until a laminating is carried out on the complex 25 by which the laminating was carried out before. Therefore, as a pressure is done as an arrow head 28 shows from the carrier film 23 side, after carrying out the laminating of the complex 25, the complex 25 of each other is stuck by pressure, is set after that and an arrow head 29 shows it, it repeats exfoliating the carrier film 23 and the raw layered product 27 is produced.

[0081] In addition, the process which exfoliates the carrier film 23 may be carried out before the process which carries out the laminating of each complex 25.

[0082] Thus, after the obtained raw layered product 27 is cut like the case of the 1st operation gestalt mentioned above if needed and cleaning and a baking process are given, laminating ceramic electronic parts like the stacked type ceramic condenser made into the purpose are obtained by forming a terminal electrode etc.

[0083] In addition, this invention is applicable also to laminating ceramic electronic parts, such as multilayered ceramic substrates other than a stacked type ceramic condenser, a laminating ceramic inductor, and a laminating filter.

[0084] Next, the example of an experiment carried out in order to ask for the temperature T of the evaporation source which checks the effectiveness by this invention, and which was sake [the evaporation source] and mentioned above, and relation with the thickness reduced property d of the amount of vacuum evaporation is explained.

[0085]

[The example 1 of an experiment] In the example 1 of an experiment, the example about the manufacture approach of a metal membrane and the example of a comparison were carried out, respectively, and the evaluation was performed.

[0086] 1. Samples 1-18 (Example)

(1) The film which consists of polyethylene terephthalate which has a silicone system mold release layer as a support base was prepared. Moreover, the metal mask which prepared opening and which consists of stainless steel with a thickness of 0.1mm was prepared for the part which should serve as an internal electrode for a stacked type ceramic condenser.

[0087] (2) With the vacuum evaporation system which applied the evaporation source set as each temperature which was made to stick the above-mentioned metal mask to the field in which the mold release layer of the above-mentioned support base was formed, and was shown in the "evaporation source temperature" of Table 1

Carrying out the monitor of the thickness by the quartz-resonator thickness gage, each metal shown in "the 1st metal layer" of Table 1 was vapor-deposited to opening of a metal mask, and the 1st metal layer was formed so that it might become each thickness shown in the "thickness reduced property of the amount of vacuum evaporation" of Table 1.

[0088] (3) next, the "palladium permutation" of Table 1 -- "-- it is -- " -- ** -- about the indicated sample, the support base with which the metal layer of the above 1st was formed was immersed in the palladium chloride and the hydrochloric-acid water solution for 30 seconds, and palladium was deposited on the front face of the 1st metal layer by the substitution reaction.

[0089] (4) Next, the 2nd metal layer was formed by immersing a support base in the non-electrolyzed nickel-boron alloy-plating bath which uses a boron compound as a reducing agent. In this nonelectrolytic plating, bath temperature was made into 65 degrees C, and immersion time amount was set as for 150 seconds after for 80 seconds. Thus, by changing immersion time amount, it controlled so that the thickness of the whole metal membrane was set in general to 0.5 micrometers.

[0090] (5) Next, the imprint to the ceramic green sheet formed on the carrier film which consists of polyethylene terephthalate with which the silicone system mold release layer was formed was performed. The content of a binder component prepared two kinds such as the sheet A of 10 weight sections, and the sheet B of 16 weight sections to the ceramic powder 100 weight section including the binder which the prepared ceramic green sheet uses barium titanate system ceramic powder as a principal component, and uses a polyvinyl butyral as a principal component. Here, the adhesion force over a metal membrane of the direction of Sheet B is strong. Moreover, each thickness of Sheets A and B was set to about 2 micrometers.

[0091] The rate of an imprint of the metal membrane to each of these two kinds of sheets A and B is shown in Table 1.

[0092] 2. Samples 19-26 (Example of Comparison)

(1) The same support base as a case and metal mask of samples 1-18 were prepared, respectively.

[0093] (2) With the vacuum evaporation system by which the evaporation source set as each temperature which was made to stick the above-mentioned metal mask to the field in which the mold release layer of the above-mentioned support base was formed, and was shown in the "evaporation source temperature" of Table 1 was applied. Carrying out the monitor of the thickness by the quartz-resonator thickness gage, each metal shown in "the 1st metal layer" of Table 1 was vapor-deposited to opening of a metal mask, and the 1st metal layer was formed so that it might become each thickness shown in the "thickness reduced property of the amount of vacuum evaporation" of Table 1.

[0094] (3) next, the column of the "palladium permutation" of Table 1 -- "-- it is -- " -- ** -- about the indicated sample, palladium was deposited on the front face of the 1st metal layer by the same approach as the case of samples 1-18.

[0095] (4) Next, by the same approach as the case of samples 1-18, nonelectrolytic plating was carried out and the 2nd metal layer was formed.

[0096] (5) Next, it asked for the rate of an imprint of the metal membrane to two kinds of sheets A and B by the same approach as the case of samples 1-18. The result is shown in Table 1.

[0097]

[Table 1]

試料 番号	第1の 金属層	蒸発源 温度 (K)	蒸着量の 厚み換算値 (nm)	パラジウム 置換	シートAへの 転写率 (%)	シートBへの 転写率 (%)
1	Pd	1830	1	なし	99.9	100
2	Fe	1600	2	あり	99.9	100
3	Cu	1400	5	あり	100	100
4	Cu	1400	10	あり	100	100
5	Sn	1270	5	あり	100	100
6	Sn	1270	10	あり	100	100
7	Ag	1230	5	あり	100	100
8	Ag	1230	10	なし	100	100
9	Ag	1230	30	なし	100	100
10	Pb	850	10	あり	100	100
11	Pb	850	100	あり	100	100
12	Zn	700	10	あり	100	100
13	Zn	700	100	あり	100	100
14	Zn	700	200	あり	100	100
15	Cd	600	10	あり	100	100
16	Cd	600	100	あり	100	100
17	Cd	600	200	あり	100	100
18	Cd	600	250	あり	100	100
*19	Ni	1735	2	あり	0	34
*20	Pd	1830	3	なし	0	54
*21	Fe	1600	5	あり	1	67
*22	Cu	1400	20	あり	15	80
*23	Sn	1270	30	あり	72	98
*24	Ag	1230	40	なし	64	94
*25	Pb	850	200	あり	53	99
*26	Ni	1740	150	なし	0	2

[0098] In Table 1, it is the example of a comparison which gave * to the sample number.

[0099] As shown in Table 1, according to the samples 1-18, it turns out that it has good detachability. In addition, in the rate of an imprint to the sheet A with the weak adhesion force with a metal membrane, although samples 1 and 2 are not 100%, this is based on thickness dispersion at the time of vacuum evaporation.

[0100] On the other hand, according to the samples 19-26 concerning the example of a comparison, it turns out that detachability is inferior.

[0101] When the temperature T of an evaporation source and relation with the thickness reduced property d of the amount of vacuum evaporation were plotted by making detachability (rate of an imprint to a sheet) into a parameter about the above samples 1-26, it turned out that an inclination as shown in drawing 4 is shown.

[0102] In drawing 4, about 99.9% or more of thing (examples 1-18), the fitness of an imprint, i.e., a rate, expresses with "O" in detachability, and the insufficiency [detachability] of an imprint, i.e., a rate, expresses with "x" about less than 99.9% of thing (samples 19-26).

[0103] In drawing 4, if it asks for the formula showing the threshold of the thickness reduced property d by the curve fitting so that the field over which "O" is distributed, and the field over which "x" is distributed may be separated, the formula of $d = -2.08 \times 10^{-7} T^3 + 1.01 \times 10^{-3} T^2 - 1.68 T + 959$ can be obtained. Therefore, in order to attain good detachability, it turns out that what is necessary is just to fulfill the conditions expressed with the formula of $d < -2.08 \times 10^{-7} T^3 + 1.01 \times 10^{-3} T^2 - 1.68 T + 959$.

[0104]

[The example 2 of an experiment] The stacked type ceramic condenser was manufactured in this example 2 of an experiment, using the metal membrane concerning the sample 7 in the example 1 of an experiment as an internal electrode.

[0105] That is, the raw layered product equipped with two or more metal membranes and two or more ceramic green sheets was obtained by carrying out a laminating and subsequently being stuck by pressure, removing [carried out alignment of the complex of 100 sheets which consists of a ceramic green sheet obtained by imprinting the metal membrane which was produced in the example 1 of an experiment, and which starts a sample 7 at Sheet A, and a metal membrane so that a metal membrane might serve as an internal electrode, and] a carrier film.

[0106] Next, the stacked type ceramic condenser was obtained by calcinating at the temperature of 1100 degrees C and subsequently forming a terminal electrode, after carrying out the laminating of the outer layer

which consists of a ceramic green sheet with a thickness of 500 micrometers to the both-ends side of the direction of a laminating of a raw layered product and cutting into a predetermined dimension in it.

[0107] Thus, each of 1000 obtained stacked type ceramic condensers did not have a crack or short [poor], and its dispersion in capacity was also as good as less than 1%.

[0108]

[The example 3 of an experiment] In this example 3 of an experiment, the stacked type ceramic condenser was manufactured using the approach of being different in the example 2 of an experiment, using the metal membrane concerning the sample 7 in the example 1 of an experiment as an internal electrode.

[0109] First, on the support base with which the metal membrane concerning the sample 7 in the example 1 of an experiment was formed, it had the thickness of about 2 micrometers and the ceramic green sheet of the same presentation as the above-mentioned sheet A was fabricated with the doctor blade method.

[0110] Next, removing [carried out alignment of the complex of 100 sheets which consists of a metal membrane and a ceramic green sheet so that a metal membrane might serve as an internal electrode, and] a support base, the laminating was carried out and the raw layered product equipped with two or more metal membranes and two or more ceramic green sheets was obtained by subsequently being stuck by pressure.

[0111] Next, the stacked type ceramic condenser was obtained by calcinating at the temperature of 1100 degrees C and subsequently forming a terminal electrode, after carrying out a laminating to the both-ends side in the direction of a laminating of a raw layered product, using a ceramic green sheet with a thickness of 500 micrometers as an outer layer and cutting into a predetermined dimension.

[0112] Thus, each of 1000 obtained stacked type ceramic condensers did not have a crack or short [poor], and its dispersion in capacity was also as good as less than 1%.

[0113]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since the thermal damage which the support base with which a front face consists of the organic substance receives in a vacuum evaporatio process can be controlled according to the manufacture approach of the metal membrane concerning this invention, the adhesion force between a metal membrane and a support base can be suppressed. Consequently, the good metal membrane of detachability can be manufactured on a support base. When the thickness as the whole metal membrane which it is going to obtain is 0.5 micrometers or less, especially meaning has such effectiveness.

[0114] Therefore, if laminating ceramic electronic parts are manufactured using the metal membrane concerning this invention, the good imprint to the ceramic green sheet of a metal membrane can be attained certainly, and while being able to shorten the time amount which an imprint takes, the yield of manufacture of laminating ceramic electronic parts can be raised.

[0115] Although it was difficult since especially the thing for which thickness manufactures a stacked type ceramic condenser using a metal membrane 0.5 micrometers or less did not have the enough detachability of the former and a metal membrane, by applying this invention, it becomes possible and this practical effectiveness is size.

[0116] Moreover, according to the manufacture approach of the metal membrane concerning this invention, since thickness required for the 1st metal layer by vacuum deposition with a low membrane formation rate is thin and it is sufficient for it, it can raise the productivity of the metal membrane made into the purpose.

[0117] Moreover, as mentioned above, when using a mask in forming the 1st metal layer, since the thickness of the 1st metal layer is thin and it is sufficient for it, it can lessen the amount of metals adhering to a mask. Therefore, the gap from the curvature of the mask by internal stress produced when a vacuum evaporatio metal adheres to a mask, or deformation and an initial dimension can be reduced, and the dimensional accuracy of a mask can be maintained good. Moreover, exfoliation of the metal membrane formed on the mask can be controlled over a long period of time. Therefore, the cost which can reduce the frequency of washing of a mask and exchange, consequently washing and exchange of a mask take, the labor burden which accompanies it, and an environmental load can be reduced.

[0118] Furthermore, according to the manufacture approach of the metal membrane concerning this invention, the amount of metals required in order to form the 1st metal layer comes out only, for a certain reason, the catalyst ability to nonelectrolytic plating is excellent, but it has the demerit of being expensive, for example, even if it uses noble metals like palladium for formation of the 1st metal layer, the rise of cost is not caused so much. After vapor-depositing the low metal of catalyst ability as 1st metal layer, this effectiveness is similarly demonstrated by permutation plating, when [of the 1st metal layer] it deposits the high palladium of catalyst ability etc. on a front face at least.

[0119] In the manufacture approach of the metal membrane concerning this invention, if temperature T of the evaporation source in a vacuum evaporatio process is made 1680K or less or it carries out to 1590K or less more preferably, it will become easy to control the thickness of the 1st metal layer formed in a vacuum

evaporation process, therefore management at a mass-production process will become easy.

[0120] Moreover, in the manufacture approach of the metal membrane concerning this invention, while being able to reduce the rate that metals other than the metal which needs the thickness reduced property of the amount of vacuum evaporation of the 1st metal layer formed of a vacuum evaporation process in 40nm or less, then the metal membrane which it is going to obtain occupy, the damage which can raise productivity and a support base receives can be reduced, and it is effective also for improvement in detachability. Furthermore, the frequency of washing of a mask and exchange is also more reducible.

[0121] Moreover, in the manufacture approach of the metal membrane concerning this invention, if a support base is cooled while carrying out the vacuum evaporation process, it can also prevent that a support base is heated by un-wanting, and in order to acquire the good detachability of a metal membrane, it will become effective.

[0122] Moreover, if the permutation plating process which carries out permutation plating of the front face by the matter used as the catalyst of nonelectrolytic plating of the 1st metal layer at least in front of a nonelectrolytic plating process is carried out in the manufacture approach of the metal membrane concerning this invention While the selection range of the metal used since the 1st metal layer is constituted becomes possible [lowering breadth, therefore the temperature T of an evaporation source more] and can manufacture the good metal membrane of detachability with the outstanding repeatability as a result Even if it lessens the amount of vacuum evaporation for forming the 1st metal layer, it becomes possible by depositing the higher matter of the catalyst ability to nonelectrolytic plating on the front face of the 1st metal layer to carry out good nonelectrolytic plating.

[0123] Moreover, if a mask is used, even if it will not carry out a photolithography and the process of etching, for example in forming the 1st metal layer, the metal membrane by which patterning was carried out can be obtained and the process for obtaining the metal membrane by which patterning was carried out can be simplified.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is for explaining 1 operation gestalt of the manufacture approach of the metal membrane concerning this invention, and the sectional view shows the typical process with which this manufacture approach is equipped.

[Drawing 2] It is for explaining the 1st operation gestalt of the manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention, and the sectional view shows the typical process with which this manufacture approach is equipped.

[Drawing 3] It is for explaining the 2nd operation gestalt of the manufacture approach of the laminating ceramic electronic parts concerning this invention, and the sectional view shows the typical process with which this manufacture approach is equipped.

[Drawing 4] It is the graph which shows the result of the vacuum evaporation conditions of the example 1 concerning this invention, and detachability.

[Description of Notations]

1, 12, 22 Support base

2 1st Metal Layer

3 Mask

4 2nd Metal Layer

11 21 Metal membrane

13 24 Ceramic green sheet

14 25 Complex

15 27 A student's layered product

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-371382

(P2002-371382A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 28/02		C 2 3 C 28/02	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	K 4 K 0 2 2
C 2 3 C 14/20		C 2 3 C 14/20	A 4 K 0 2 9
18/18		18/18	4 K 0 4 4
H 0 1 G 4/12	3 5 2	H 0 1 G 4/12	3 5 2 5 E 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-181449 (P2001-181449)

(22) 出願日 平成13年6月15日 (2001. 6. 15)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 穂吉 哲平

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74) 代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭

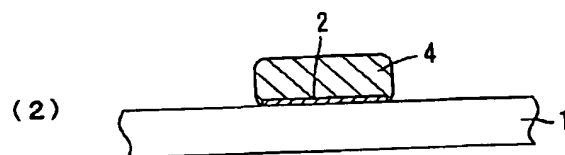
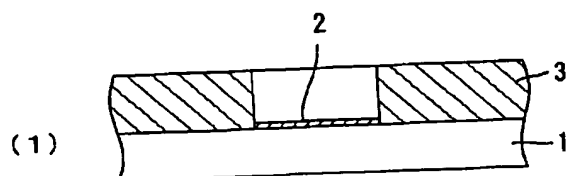
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属膜およびその製造方法ならびに積層セラミック電子部品およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 積層セラミック電子部品の内部導体膜を形成するための金属膜を、それを形成するために用いられる支持基体からの剥離性が良好な状態で、製造できる方法を提供する。

【解決手段】 表面が有機物から構成される支持基体1上に、真空蒸着を適用して、第1の金属層2を形成し、この第1の金属層2上に、無電解めっきを適用して第2の金属層4を形成することによって、目的とする金属膜を得る。このとき、第1の金属層2を形成するための蒸着時の蒸発源の温度T (K) と蒸着量の厚み換算値d (nm) との関係が、 $d < -2.08 \times 10^{-7} T^2 + 1.01 \times 10^{-3} T^2 - 1.68 T + 959$ の式で表わされる条件を満たすようにする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面が有機物から構成される支持基体上に、真空蒸着を適用して、第1の金属層を形成する、蒸着工程と、

前記第1の金属層上に、無電解めっきを適用して、第2の金属層を形成する、無電解めっき工程とを備え、

前記蒸着工程において、蒸着時の蒸発源の温度 T (K)と蒸着量の厚み換算値 d (nm)との関係が、

$$d < -2.08 \times 10^{-7} T^3 + 1.01 \times 10^{-7} T^2 - 1.68 T + 959$$

の式で表わされる条件を満たすようにすることを特徴とする、金属膜の製造方法。

【請求項2】 前記支持基体の表面を構成する有機物は、シリコン、長鎖アルキルポリマー、ポリオレフィン、アルキド樹脂およびフッ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含む、請求項1に記載の金属膜の製造方法。

【請求項3】 前記蒸着工程において、前記第1の金属層は、マスクを介して形成されることによってパターンニングされる、請求項1または2に記載の金属膜の製造方法。

【請求項4】 前記蒸発源の温度 T が、1680 K以下である、請求項1ないし3のいずれかに記載の金属膜の製造方法。

【請求項5】 前記第1の金属層は、パラジウム、鉄、金、マンガン、銅、錫、銀、鉛、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびアルミニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を含む、請求項4に記載の金属膜の製造方法。

【請求項6】 前記蒸発源の温度 T が、1590 K以下である、請求項1ないし3のいずれかに記載の金属膜の製造方法。

【請求項7】 前記第1の金属層は、銅、錫、銀、鉛、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびアルミニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を含む、請求項6に記載の金属膜の製造方法。

【請求項8】 前記蒸着量の厚み換算値 d が、40 nm以下である、請求項1ないし7のいずれかに記載の金属膜の製造方法。

【請求項9】 前記蒸着工程において、前記支持基体が冷却される、請求項1ないし8のいずれかに記載の金属膜の製造方法。

【請求項10】 前記無電解めっき工程は、銅またはニッケルを主成分として含む無電解めっき浴を用いて実施される、請求項1ないし9のいずれかに記載の金属膜の製造方法。

【請求項11】 前記無電解めっき工程の前に、前記第1の金属層の少なくとも表面を無電解めっきの触媒となる物質で置換めっきする、置換めっき工程をさらに備える、請求項1ないし10のいずれかに記載の金属膜の製

造方法。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載の製造方法によって得られた、金属膜。

【請求項13】 積層セラミック電子部品に備える内部導体膜を形成するために用いられる、請求項12に記載の金属膜。

【請求項14】 複数の積層されたセラミック層と前記セラミック層の間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜とを備え、前記内部導体膜が、請求項13に記載の金属膜によって与えられている、積層セラミック電子部品。

【請求項15】 当該積層セラミック電子部品が積層セラミックコンデンサである、請求項14に記載の積層セラミック電子部品。

【請求項16】 請求項1ないし11のいずれかに記載の製造方法によって得られ、かつ前記支持基体上に形成された、金属膜。

【請求項17】 請求項16に記載の金属膜を覆うように、前記支持基体上でセラミックグリーンシートを形成することによって、前記金属膜と前記セラミックグリーンシートとからなる複合体を作製する工程と、複数の前記複合体を積層することによって、生の積層体を作製する工程と、

各前記複合体から前記支持基体を剥離する工程と、前記生の積層体を焼成する工程とを備える、積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項18】 セラミックグリーンシートを用意する工程と、

請求項16に記載の金属膜を、前記支持基体から前記セラミックグリーンシートへ転写することによって、前記金属膜と前記セラミックグリーンシートとからなる複合体を作製する工程と、

複数の前記複合体を積層することによって、生の積層体を作製する工程と、

前記生の積層体を焼成する工程とを備える、積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項19】 請求項17または18に記載の製造方法によって得られた、積層セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、金属膜およびその製造方法ならびに積層セラミック電子部品およびその製造方法に関するもので、特に、基本的に無電解めっきによって形成され、かつ積層セラミック電子部品に備える内部導体膜として用いるのに適した、金属膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】たとえば積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品は、内部電極のような内部導体膜を備えている。内部導体膜は、種々の方法によ

10

20

30

40

50

(3)

3

て形成されることができる。典型的には、導電性ペーストを印刷し焼き付けるといった厚膜形成技術を用いて内部導体膜を形成する方法、あるいは、真空蒸着またはスパッタリングなどの真空系薄膜形成法や無電解めっき法または電気めっき法のような湿式めっき法といった薄膜形成技術を用いて内部導体膜を形成する方法がある。

【0003】この発明にとって特に興味あるのは、後者の薄膜形成技術による内部導体膜の形成方法すなわち金属膜の製造方法である。

【0004】薄膜形成技術による金属膜の製造方法として、たとえば特開平6-302469号公報には、支持基体としての有機フィルム上に、真空系薄膜形成法によって、マスクを介して、0.1~0.3μmの厚みをもって、第1の金属層を形成し、次に、無電解めっきによって、第1の金属層上に第2の金属層を形成し、それによって所定の厚みを有する金属膜を製造する方法が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の金属膜の製造方法では、次のような問題がある。

【0006】(1) 一般に、有機フィルムの表面は、蒸着では、熱的ダメージを受け、スパッタリングでは、電子線によるダメージや入射物質の運動エネルギーによるダメージを受ける。特に、ニッケル膜を蒸着によって0.1μm以上の厚みで形成しようとすると、多くのダメージが有機フィルムの表面に与えられる。

【0007】他方、有機フィルム上に形成された金属膜は、積層セラミック電子部品の内部導体膜として用いられるためには、有機フィルムからセラミックグリーンシートへ転写されるなどして、いずれかの工程で有機フィルムが金属膜から剥離された状態を得なければならない。

【0008】しかしながら、前述したように、有機フィルムの表面がダメージを受けると、有機フィルムと金属膜との密着性が上がり、有機フィルムと金属膜との間で良好な剥離性を得ることができない。特に、最終的な金属膜の膜厚が0.5μm以下では、この傾向が顕著である。

【0009】(2) 真空系薄膜形成法によって、厚み0.1μm以上に成膜するには、長時間必要であり、生産性が悪い。

【0010】(3) パターニングされた金属膜を製造するために、真空系薄膜形成法による第1の金属層形成時にマスクが用いられる場合、1パターン形成毎にマスクに付着する金属膜の厚みが0.1μm以上となる。このため、付着した金属膜の内部応力によるマスクの変形やマスク開口部の寸法の初期寸法からのずれなどによる成膜寸法の不具合や、金属膜の剥離により生じる各種不具合を予防するために行なうマスクの洗浄および交換の頻

度が高かったり、マスクの寿命が短くなるという不都合が生じる。

【0011】(4) 第1の金属層の厚みが0.1μm以上であるため、全体としての厚みが0.5μm以下の金属膜を形成しようとすると、第1の金属層の割合は、金属膜全体の20%以上と大きくなる。無電解めっきによって形成される第2の金属層が、本来必要とするものであり、この第2の金属層に目的とする金属が含まれているため、第1の金属層の割合が大きくなると、第2の金属層の割合が小さくなって、金属膜に求められる性能を発揮しにくくなる。

【0012】(5) 第1の金属層は、第2の金属層を形成するための無電解めっきに対して触媒能を有していることが必要であるが、第1の金属層の厚みが0.1μm以上と厚く、そのため、第1の金属層の形成に必要な物質が多くなるため、触媒能の高いパラジウムなどの貴金属を第1の金属層において用いるとコストの上昇を招いてしまう。

【0013】そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、すなわち、支持基体からの剥離性が良好であること、生産性の優れたものであること、マスクが用いられる場合、マスクの洗浄または交換頻度を減らすことができること、所望の金属の割合が高いこと、および、材料コストを抑えつつ、触媒能の高い貴金属を触媒として無電解めっきを行なえ、それによって、良好な膜質を得られることといった条件を満足し得る、金属膜の製造方法およびこの製造方法によって得られた金属膜を提供しようとするものである。

【0014】この発明の他の目的は、上述したような金属膜の製造方法を適用して製造された金属膜を備える積層セラミック電子部品および積層セラミック電子部品の製造方法を提供しようとするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】この発明は、表面が有機物から構成される支持基体上に、真空蒸着を適用して、第1の金属層を形成する、蒸着工程と、第1の金属層上に、無電解めっきを適用して、第2の金属層を形成する、無電解めっき工程とを備える、金属膜の製造方法にまず向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、次のような構成を備えることを特徴としている。

【0016】すなわち、上述した蒸着工程において、蒸着時の蒸発源の温度T(K)と蒸着量の厚み換算値d(nm)との関係が、 $d < -2.08 \times 10^{-7} T' + 1.01 \times 10^{-7} T' - 1.68 T + 959$ の式で表わされる条件を満たすようにすることを特徴としている。

【0017】上述した支持基体の表面を構成する有機物は、シリコン、長鎖アルキルポリマー、ポリオレフィ

50

(4)

5

ン、アルキド樹脂およびフッ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0018】また、蒸着工程において、第1の金属層は、マスクを介して形成されることによってパターンニングされることが好ましい。

【0019】また、蒸発源の温度Tは、1680K以下であることが好ましい。この場合、1680K以下の温度で蒸着できる金属としては、パラジウム、鉄、金、マンガン、銅、錫、銀、鉛、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウムもしくはアルミニウム、またはこれらの合金が挙げられる。したがって、第1の金属層は、これら列挙した少なくとも1種の金属を含むことになる。

【0020】より好ましくは、蒸発源の温度Tは、1590K以下である。この場合、1590K以下の温度で容易に蒸着できる金属としては、銅、錫、銀、鉛、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウムもしくはアルミニウム、またはこれらの合金が挙げられる。したがって、第1の金属層は、上に列挙した少なくとも1種の金属を含むことになる。

【0021】また、蒸着量の厚み換算値dは、40nm以下であることが好ましい。

【0022】また、蒸着工程において、支持基体が冷却されることが好ましい。

【0023】他方、無電解めっき工程は、好ましくは、銅またはニッケルを主成分として含む無電解めっき浴を用いて実施される。

【0024】また、無電解めっき工程の前に、第1の金属層の少なくとも表面を無電解めっきの触媒となる物質で置換する、置換めっき工程が必要に応じて実施されてもよい。

【0025】この発明は、また、上述したような製造方法によって得られた金属膜にも向けられる。

【0026】この金属膜は、好ましくは、積層セラミック電子部品に備える内部導体膜を形成するために用いられる。

【0027】また、この発明は、複数の積層されたセラミック層とセラミック層の間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜とを備える、積層セラミック電子部品にも向けられる。このような積層セラミック電子部品において、この発明では、内部導体膜が、上述した金属膜によって与えられていることを特徴としている。

【0028】上述の積層セラミック電子部品として、代表的には、積層セラミックコンデンサがある。

【0029】この発明は、また、前述したような製造方法によって得られ、かつ支持基体上に形成された状態にある金属膜にも向けられる。このように支持基体上に形成された形態を有する金属膜を適用することによって、以下のように、この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法が実施される。

【0030】この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法は、第1の局面では、支持基体上に形成された金属膜を覆うように、支持基体上でセラミックグリーンシートを成形することによって、金属膜とセラミックグリーンシートとからなる複合体を作製する工程と、複数の複合体を積層することによって、生の積層体を作製する工程と、各複合体から支持基体を剥離する工程と、生の積層体を焼成する工程とを備えることを特徴としている。

【0031】この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法は、第2の局面では、セラミックグリーンシートを用意する工程と、支持基体上に形成された金属膜を、支持基体からセラミックグリーンシートへ転写することによって、金属膜とセラミックグリーンシートとからなる複合体を作製する工程と、複数の複合体を積層することによって、生の積層体を作製する工程と、生の積層体を焼成する工程とを備えることを特徴としている。

【0032】さらに、この発明は、上述したような製造方法によって得られた積層セラミック電子部品にも向けられる。

【0033】

【発明の実施の形態】図1は、この発明の一実施形態による金属膜の製造方法を説明するためのものである。

【0034】目的とする金属膜を製造するにあたって、まず、図1(1)に示すように、支持基体1上に、真空蒸着を適用して、第1の金属層2を形成する、蒸着工程が実施される。ここで、好ましくは、マスク3が用いられ、このマスク3を介して、第1の金属層2を形成することによって、第1の金属層2がパターンニングされる。

【0035】上述した真空蒸着を行なうための装置としては、たとえば、抵抗加熱、電子ビーム加熱、誘導加熱などを用いたものを使用することができ、また、クラスターイオンビーム蒸着装置なども使用可能である。

【0036】また、支持基体1は、表面が有機物から構成されたものが用いられる。たとえば、支持基体1は、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレンなどの有機物から構成されたり、これら有機物の表面に有機物からなる膜を形成したものから構成されたり、ステンレス鋼などの無機物上に有機物からなる膜を形成したものから構成されたりすることができる。

【0037】上述した有機物からなる膜は、金属膜およびセラミックグリーンシートからの支持基体1の剥離性を良好とするためのもので、この膜を構成する有機物としては、従来から離型剤として知られている物質を有利に用いることができる。より具体的には、有機物からなる膜は、シリコーン、長鎖アルキルポリマー、ポリオレフィン、アルキド樹脂およびフッ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種から構成することができる。

なお、表面に有機物からなる膜が形成されずに、支持基体1全体が有機物から構成される場合においても、この

有機物は、上で列挙したような有機物の少なくとも1種を含んで構成されることが望ましい。

【0038】支持基体1の形態は、可撓性のフィルム状であっても、剛性の比較的高い板状または筒状であってもよい。

【0039】第1の金属層2を形成するための蒸着工程において、蒸発源の温度T(K)とたとえば水晶振動子膜厚計でモニタすることにより求められる蒸着量の厚み換算値d(nm)とが、

$$d < -2.08 \times 10^{-7} T^3 + 1.01 \times 10^{-7} T^2 - 1.68 T + 959 \quad 10$$

の式で表わされる条件を満たすようにすることが重要である。

【0040】上の式は、後述する実験によって求められたもので、蒸着量が、この式で規定された範囲の厚み換算値dより多くなると、支持基体1の有機物表面が蒸着による熱的ダメージを比較的多く受け、最終的に形成される金属膜の剥離性を悪化してしまう。

【0041】また、蒸発源の温度Tが1680Kを超えると、上の式を満たす蒸着量は、厚み換算値dで1nmより小さいことが必要であるが、一般の真空蒸着装置を用いて、このような膜厚をコントロールすることは困難であるため、蒸発源の温度Tは1680K以下であることが望ましい。

【0042】1680K以下の温度で蒸着できる金属としては、パラジウム、鉄、金、マンガン、銅、錫、銀、鉛、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウムもしくはアルミニウム、またはこれらの合金が挙げられる。したがって、このように列挙された金属を蒸発源として用いた場合、第1の金属層2は、パラジウム、鉄、金、マンガン、銅、錫、銀、鉛、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびアルミニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を含むことになる。

【0043】さらに言うならば、蒸発源の温度Tが1590K以下であれば、上の式を満たす蒸着量は、厚み換算値dで5nmより小さくなるようにコントロールすれば十分であるので、量産工程を管理する上においては、コントロールがより容易になり、この点において、上述の1680K以下の場合より好ましい。

【0044】1590K以下で容易に蒸着できる金属としては、銅、錫、銀、鉛、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウムもしくはアルミニウム、またはこれらの合金が挙げられる。したがって、ここで列挙した金属が蒸発源として用いられる場合には、第1の金属層2は、銅、錫、銀、鉛、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびアルミニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を含むことになる。

【0045】蒸着量の下限值については、後述する次の

工程である無電解めっき工程が円滑に行なわれるのに必要な量であればよい。しかしながら、後述する実験例における試料1(表1参照)からわかるように、蒸着量の厚み換算値dが1nmの場合においても、無電解めっき工程において十分なめっきが施されていることから、一般の真空蒸着装置を用いてコントロールし得る蒸着量の範囲では実質的に問題になることはない。

【0046】また、蒸発源の温度Tが1180K以下では、前述した式の条件を満たす蒸着量の上限は、厚み換算値dで40nmを超えるが、生産性を高め、かつ得ようとする金属膜中において所望の金属以外の金属が占める割合を減らすためには、この厚み換算値dを40nm以下にコントロールすることが望ましい。

【0047】このようなことから、良好な剥離性を得るため、しかも、目的とする金属膜中におけるいわゆる不純物としての第1の金属層2の割合を減らすためには、次の無電解めっき工程において支障がない範囲で蒸着量を減らすことが効果的であることがわかる。

【0048】さらに、良好な剥離性を得るためには、蒸着工程において、支持基体1が加熱されることを防止するのが良い。したがって、支持基体1を冷却しながら蒸着工程を実施することが好ましい。

【0049】次に、図1(2)に示すように、第1の金属層2上に、無電解めっきを適用して、第2の金属層4を形成する、無電解めっき工程が実施される。

【0050】第2の金属層4は、得られた金属膜の主要部をなすもので、この金属膜が積層セラミック電子部品の内部導体膜として用いられる場合であって、積層セラミック電子部品を得るための焼成工程において還元性雰囲気を用いることが可能な場合には、電気伝導率およびコストなどの点から、第2の金属層4は、銅またはニッケルをもって構成することが望ましい。この場合、無電解めっき浴として、たとえば、無電解銅めっき浴、無電解ニッケル-リン合金めっき浴、無電解ニッケル-ホウ素合金めっき浴などを用いることができる。

【0051】他方、積層セラミック電子部品を得るための焼成工程において還元性雰囲気を用いることが不可能な場合には、第2の金属層4は、銀、パラジウムもしくは白金またはこれらの合金をもって構成される。

【0052】また、上述した種々の金属に対して他の金属元素を共析により混ぜることによって合金とされたものを用いてもよい。さらに、これらの他に、コバルト-リン、コバルト-ホウ素、ロジウムなどの無電解めっき浴も使用可能である。

【0053】この無電解めっき工程に関して、前述した第1の金属層2を構成する金属が、無電解めっき浴に対して十分な触媒能を持つ場合には、直接、第1の金属層2上に無電解めっきが実施される。必要に応じて、酸化皮膜除去や脱脂などの各種表面処理を行なってもよい。

【0054】他方、第1の金属層2が、無電解めっき浴

に対して触媒能を持たない場合や不十分な場合には、無電解めっき工程の前に、第1の金属層2の少なくとも表面を無電解めっきの触媒となる物質で置換する、置換めっき工程を実施し、その後、無電解めっき工程を実施するようにすることが有効である。

【0055】この置換めっき工程では、無電解めっき浴に対する触媒能を有する金属の溶液に、第1の金属層2が形成された支持基体1を浸漬し、この浸漬状態で、酸化還元平衡電位の差によって置換反応を生じさせ、触媒能をもつ金属を第1の金属層2の表面に付着させることが行なわれる。

【0056】触媒能をもつ金属の溶液としては、塩化パラジウム・塩酸水溶液などが使用可能である。

【0057】この置換めっき工程における置換反応による触媒付与方法を用いる場合、触媒能を有する金属は、第1の金属層2を構成する金属より、酸化還元平衡電位が貴であることが必要である。触媒能をもつ金属としては、パラジウムの他に、たとえば、白金、金、銀、ロジウム、イリジウムなどが、無電解めっき工程のためのめっき浴に応じて使用可能である。

【0058】このような置換めっき工程を実施することにより、第1の金属層2を構成するために用いられる金属の選択範囲が広がり、そのため、蒸発源の温度Tをより下げることが容易となり、結果的に、良好な再現性をもって、剥離性の良好な金属膜を製造することができ

る。
【0059】また、第1の金属層2を構成する金属の触媒能が弱い場合には、その蒸着量が少ないと、無電解めっき工程において十分な反応が得られないことがあるが、上述したような置換めっき工程を採用すれば、触媒能のより高い金属を第1の金属層2の表面に析出させることができるので、第1の金属層2の蒸着量を少なくしても、無電解めっき工程において十分なめっきを施すことができる。

【0060】図1(1)に示すように、蒸着工程において、第1の金属層2を形成するにあたっては、マスク3が用いられ、それによって、第1の金属層2がパターンニングされる。したがって、無電解めっき工程において、無電解めっきを実施したとき、第1の金属層2が形成された部分にのみ第2の金属層4を形成することができ、その結果、目的とする金属膜全体としてのパターンニングも可能となる。このようなマスク3としては、たとえば、メタルマスクや各種マスクフィルムを用いることができる。

【0061】なお、パターンニング方法としては、上述したようなマスク3を用いる方法に限らず、フォトリソストなどの各種レジストを用いる方法も可能である。また、第1の金属層2の形成後にエッチングする方法や、第2の金属層4の形成後にエッチングする方法も可能である。

【0062】しかしながら、工程の簡素化という点では、メタルマスクのようなマスク3を用いる方が有利である。なぜなら、マスク3は容易に着脱することが可能でありかつ繰り返し使用することができ、さらに、第1の金属層2が形成された段階でパターンニング状態が得られているからである。その上、レジストのように塗布や剥離、洗浄の工程が不要であるからである。

【0063】以上のようにして得られた金属膜は、たとえば積層セラミックコンデンサの静電容量形成のための内部電極のような積層セラミック電子部品の内部導体膜を形成するために有利に用いられる。

【0064】図2は、この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法の第1の実施形態を説明するためのものである。

【0065】図2(1)には、前述したこの発明に係る金属膜の製造方法によって得られた金属膜11が支持基体12上に形成された状態で図示されている。金属膜11は、図2(1)に示すように、支持基体12上に形成された状態で取り扱われる。

【0066】次に、図2(2)に示すように、金属膜11を覆うように、支持基体12上でセラミックグリーンシート13を成形することによって、金属膜11とセラミックグリーンシート13とからなる複合体14が作製される。

【0067】次に、図2(3)に示すように、複数の複合体14を積層することによって、生の積層体15が作製される。なお、図2(3)では、複合積層体14の積層の途中の状態が示されているため、生の積層体15については、その一部のみが図示されている。また、図2(3)では、より上に位置する複合体14から順に積層されるように図示されている。

【0068】また、図2(3)に示すように、複合体14は、前に積層された複合体14上に積層されるまでの段階では、支持基体12によって裏打ちされた状態となっている。したがって、各複合体14を積層する毎に、支持基体12側から矢印16で示すように圧力を及ぼすことによって、複数の複合体14が互いに圧着され、その後、支持基体12を矢印17で示すように剥離することが繰り返される。

【0069】なお、支持基体12を剥離する工程は、各複合体14を積層する工程の前に実施してもよい。

【0070】生の積層体15が、積層セラミックコンデンサを得るためのものである場合には、積層工程において、セラミックグリーンシート13を介して対向する金属膜11によって静電容量形成のための内部電極が与えられるように、金属膜11相互間の位置合わせが行なわれる。

【0071】生の積層体15は、必要に応じて、個々の積層セラミック電子部品のための積層体チップを得るよ

うにカットされ、その後、脱脂工程を実施し、次いで、

焼成工程に付される。

【0072】そして、焼成後の積層体の外表面上に、端子電極等が形成されることによって、目的とする積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品が完成される。

【0073】図3は、この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法の第2の実施形態を説明するためのものである。

【0074】図3(1)には、図2(1)に示したものと同様、金属膜21が支持基体22上に形成されている状態が示されている。

【0075】また、図3(1)には、キャリアフィルム23上で成形されたセラミックグリーンシート24が示されている。

【0076】このように、支持基体22上に形成された金属膜21およびキャリアフィルム23上で成形されたセラミックグリーンシート24がそれぞれ用意された後、以下のような工程が順次実施される。

【0077】まず、図3(2)に示すように、金属膜21を、支持基体22からセラミックグリーンシート24へ転写することによって、金属膜21とセラミックグリーンシート24とからなる複合体25を作製する工程が実施される。

【0078】より詳細には、支持基体22上に形成された金属膜21とキャリアフィルム23によって裏打ちされたセラミックグリーンシート24とが重ね合わされ、その状態で、支持基体22とキャリアフィルム23とを重ねり方向にプレスし、その後、支持基体22を矢印26で示すように剥離することによって、金属膜21が、支持基体22からセラミックグリーンシート24へと転写される。

【0079】次に、図3(3)に示すように、複数の複合体25を積層することによって、生の積層体27を作製する工程が実施される。なお、図3(3)では、図2(3)の場合と同様、生の積層体27の一部のみが図示され、また、より上に位置する複合体25から順に積層されるように図示されている。

【0080】また、複合体25は、前に積層された複合体25上に積層されるまでの段階では、キャリアフィルム23によって裏打ちされた状態となっている。したがって、複合体25を積層した後、キャリアフィルム23側から矢印28で示すように圧力を及ぼし、複合体25を互いに圧着し、その後において、矢印29で示すように、キャリアフィルム23を剥離することを繰り返して、生の積層体27が作製される。

【0081】なお、キャリアフィルム23を剥離する工程は、各複合体25を積層する工程の前に実施してもよい。

【0082】このようにして得られた生の積層体27は、前述した第1の実施形態の場合と同様、必要に応じ

てカットされ、脱脂および焼成工程に付された後、端子電極等を形成することによって、目的とする積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品が得られる。

【0083】なお、この発明は、積層セラミックコンデンサ以外の、たとえば、多層セラミック基板、積層セラミックインダクタ、積層フィルタといった積層セラミック電子部品にも適用することができる。

【0084】次に、この発明による効果を確認するため、および前述した蒸発源の温度Tと蒸着量の厚み換算値dとの関係を求めるために実施した実験例について説明する。

【0085】

【実験例1】実験例1では、金属膜の製造方法についての実施例および比較例をそれぞれ実施し、その評価を行った。

【0086】1. 試料1~18(実施例)

(1) 支持基体として、シリコン系離型層を有するポリエチレンテレフタレートからなるフィルムを用意した。また、積層セラミックコンデンサのための内部電極となるべき部分に開口部を設けた、厚み0.1mmのステンレス鋼からなるメタルマスクを用意した。

【0087】(2) 上記支持基体の離型層が形成された面に、上記メタルマスクを密着させ、表1の「蒸発源温度」に示した各温度に設定された蒸発源を適用した真空蒸着装置によって、水晶振動子膜厚計で厚みをモニタしながら、表1の「蒸着量の厚み換算値」に示された各厚みとなるように、表1の「第1の金属層」に示された各金属をメタルマスクの開口部に蒸着して、第1の金属層を形成した。

【0088】(3) 次に、表1の「パラジウム置換」に「あり」と記載された試料については、上記第1の金属層が形成された支持基体を、塩化パラジウム・塩酸水溶液に30秒間浸漬し、置換反応により、第1の金属層の表面にパラジウムを析出させた。

【0089】(4) 次に、支持基体を、ホウ素化合物を還元剤とする無電解ニッケル-ホウ素合金めっき浴に浸漬することによって、第2の金属層を成膜した。この無電解めっきにおいて、浴温を65℃とし、浸漬時間を80秒間から150秒間とした。このように、浸漬時間を変えることによって、金属膜全体の厚みが、概ね0.5μmとなるようにコントロールした。

【0090】(5) 次に、シリコン系離型層が形成されたポリエチレンテレフタレートからなるキャリアフィルム上に形成されたセラミックグリーンシートへの転写を行なった。用意されたセラミックグリーンシートは、チタン酸バリウム系セラミック粉末を主成分とし、ポリビニルブチラールを主成分とするバインダを含むものであって、バインダ成分の含有量がセラミック粉末100重量部に対して10重量部のシートAと16重量部のシ

ートBとの2種類を用意した。ここで、金属膜に対する密着力は、シートBの方が強い。また、シートAおよびBの各厚みは、約2 μ mとした。

【0091】これら2種類のシートAおよびBの各々への金属膜の転写率が、表1に示されている。

【0092】2. 試料19～26（比較例）

(1) 試料1～18の場合と同様の支持基体およびメタルマスクをそれぞれ用意した。

【0093】(2) 上記支持基体の離型層が形成された面に、上記メタルマスクを密着させ、表1の「蒸発源温度」に示された各温度に設定された蒸発源が適用された真空蒸着装置によって、水晶振動子膜厚計で厚みをモニタしながら、表1の「蒸着量の厚み換算値」に示された各厚みとなるように、表1の「第1の金属層」に示され*

*た各金属をメタルマスクの開口部に蒸着して、第1の金属層を形成した。

【0094】(3) 次に、表1の「パラジウム置換」の欄に「あり」と記載された試料については、試料1～18の場合と同様の方法によって、第1の金属層の表面にパラジウムを析出させた。

【0095】(4) 次に、試料1～18の場合と同様の方法によって無電解めっきを実施し、第2の金属層を成膜した。

【0096】(5) 次に、試料1～18の場合と同様の方法によって、2種類のシートAおよびBへの金属膜の転写率を求めた。その結果が表1に示されている。

【0097】

【表1】

試料番号	第1の金属層	蒸発源温度 (K)	蒸着量の厚み換算値 (nm)	パラジウム置換	シートAへの転写率 (%)	シートBへの転写率 (%)
1	Pd	1630	1	なし	99.9	100
2	Fe	1600	2	あり	99.9	100
3	Cu	1400	5	あり	100	100
4	Cu	1400	10	あり	100	100
5	Sn	1270	5	あり	100	100
6	Sn	1270	10	あり	100	100
7	Ag	1230	5	あり	100	100
8	Ag	1230	10	なし	100	100
9	Ag	1230	30	なし	100	100
10	Pb	850	10	あり	100	100
11	Pb	850	100	あり	100	100
12	Zn	700	10	あり	100	100
13	Zn	700	100	あり	100	100
14	Zn	700	200	あり	100	100
15	Cd	600	10	あり	100	100
16	Cd	600	100	あり	100	100
17	Cd	600	200	あり	100	100
18	Cd	600	250	あり	100	100
*19	Ni	1735	2	あり	0	34
*20	Pd	1630	3	なし	0	54
*21	Fe	1600	5	あり	1	67
*22	Cu	1400	20	あり	15	80
*23	Sn	1270	30	あり	72	98
*24	Ag	1230	40	なし	64	94
*25	Pb	850	200	あり	53	99
*26	Ni	1740	150	なし	0	2

【0098】表1において、試料番号に*を付したものは、比較例である。

【0099】表1に示すように、試料1～18によれば、良好な剥離性を有していることがわかる。なお、金属膜との密着力が弱いシートAへの転写率においては、試料1および2が100%ではないが、これは、蒸着時の厚みばらつきによるものである。

【0100】他方、比較例に係る試料19～26によれば、剥離性が劣ることがわかる。

【0101】以上の試料1～26について、剥離性（シートへの転写率）をパラメータとして、蒸発源の温度T

と蒸着量の厚み換算値dとの関係をプロットしたところ、図4に示すような傾向を示すことがわかった。

【0102】図4において、剥離性が良好、すなわち転写率が99.9%以上のもの（実施例1～18）については、「○」をもって表わし、剥離性が不十分、すなわち転写率が99.9%未満のもの（試料19～26）については、「×」をもって表わしている。

【0103】図4において、「○」が分布する領域と「×」が分布する領域とを分離するように、カーブフィッティングによって、厚み換算値dの閾値を表わす式を求めると、

$$d = -2.08 \times 10^{-7} T^3 + 1.01 \times 10^{-3} T^2 - 1.68 T + 959$$

の式を得ることができる。したがって、良好な剥離性を達成するためには、

$$d < -2.08 \times 10^{-7} T^3 + 1.01 \times 10^{-3} T^2 - 1.68 T + 959$$

の式で表わされる条件を満たすようにすればよいことがわかる。

【0104】

【実験例2】この実験例2では、実験例1における試料7に係る金属膜を内部電極として用いて、積層セラミックコンデンサを製造した。

【0105】すなわち、実験例1において作製した、シートAに試料7に係る金属膜が転写されることによって得られたセラミックグリーンシートと金属膜とからなる100枚の複合体を、金属膜が内部電極となるように位置合わせして、キャリアフィルムを取り除きながら、積層し、次いで圧着することによって、複数の金属膜と複数のセラミックグリーンシートとを備える生の積層体を得た。

【0106】次に、生の積層体の積層方向の両端面に、厚み500μmのセラミックグリーンシートからなる外層を積層し、所定の寸法にカットした後、1100℃の温度で焼成し、次いで、端子電極を形成することによって、積層セラミックコンデンサを得た。

【0107】このようにして得られた1000個の積層セラミックコンデンサは、いずれも、クラックやショート不良がなく、また、容量のばらつきも1%以内と良好であった。

【0108】

【実験例3】この実験例3では、実験例2とは異なる方法を用いて、実験例1における試料7に係る金属膜を内部電極として用いて、積層セラミックコンデンサを製造した。

【0109】まず、実験例1における試料7に係る金属膜が形成された支持基体上に、前述のシートAと同一組成のセラミックグリーンシートを、約2μmの厚みをもって、ドクターブレード法によって成形した。

【0110】次に、金属膜とセラミックグリーンシートとからなる100枚の複合体を、金属膜が内部電極となるように位置合わせし、支持基体を取り除きながら、積層し、次いで圧着することによって複数の金属膜と複数のセラミックグリーンシートとを備える生の積層体を得た。

【0111】次に、生の積層体の積層方向における両端面に、厚み500μmのセラミックグリーンシートを外層として積層し、所定の寸法にカットした後、1100℃の温度で焼成し、次いで、端子電極を形成することによって、積層セラミックコンデンサを得た。

【0112】このようにして得られた1000個の積層

セラミックコンデンサは、いずれも、クラックやショート不良がなく、また、容量のばらつきも1%以内と良好であった。

【0113】

【発明の効果】以上のように、この発明に係る金属膜の製造方法によれば、蒸着工程において、表面が有機物から構成される支持基体が受ける熱的ダメージを抑制することができるので、金属膜と支持基体との間の密着力を抑えることができる。その結果、剥離性の良好な金属膜を支持基体上で製造することができる。このような効果は、得ようとする金属膜の全体としての厚みが0.5μm以下の場合に、特に意義がある。

【0114】したがって、この発明に係る金属膜を用いて積層セラミック電子部品を製造すれば、金属膜のセラミックグリーンシートへの良好な転写を確実に達成することができ、転写に要する時間を短縮することができるとともに、積層セラミック電子部品の製造の歩留まりを向上させることができる。

【0115】特に、厚みが0.5μm以下の金属膜を用いて、積層セラミックコンデンサを製造することは、従来、金属膜の剥離性が十分でないために困難であったが、この発明を適用することによって可能となり、この実用効果は大である。

【0116】また、この発明に係る金属膜の製造方法によれば、成膜速度の低い真空蒸着による第1の金属層にとって必要な厚みは薄くて足りるため、目的とする金属膜の生産性を高めることができる。

【0117】また、第1の金属層を形成するにあたって、マスクを使用する場合には、上述のように第1の金属層の厚みは薄くて足りるため、マスクに付着する金属量を少なくすることができる。そのため、マスクに蒸着金属が付着することにより生じる、内部応力によるマスクの反りや変形、初期寸法からのずれを低減することができ、マスクの寸法精度を良好に維持することができる。また、マスク上に形成された金属膜の剥落を長期にわたり抑制できる。したがって、マスクの洗浄および交換の頻度を減らすことができ、その結果、マスクの洗浄および交換に要するコスト、それに付随する労務負担および環境負荷を減らすことができる。

【0118】さらに、この発明に係る金属膜の製造方法によれば、第1の金属層を形成するために必要な金属量はわずかであるため、無電解めっきに対する触媒能は優れるが、高価であるという短所を有している、たとえばパラジウムのような貴金属を第1の金属層の形成のために用いても、コストの上昇をそれほど招くことはない。この効果は、たとえば、第1の金属層として触媒能の低い金属を蒸着した後に、置換めっきによって、第1の金属層の少なくとも表面に触媒能の高いパラジウムなどを析出させる場合においても同様に発揮される。

【0119】この発明に係る金属膜の製造方法におい

て、蒸着工程における蒸発源の温度 T を1680K以下としたり、より好ましくは、1590K以下としたりすれば、蒸着工程において成膜される第1の金属層の膜厚をコントロールすることが容易となり、そのため、量産工程での管理が容易になる。

【0120】また、この発明に係る金属膜の製造方法において、蒸着工程によって形成される第1の金属層の蒸着量の厚み換算値を40nm以下とすれば、得ようとする金属膜中において必要とする金属以外の金属が占める割合を減らすことができるとともに、生産性を高めることができ、また、支持基体が受けるダメージを減じることができ、剥離性の向上にも効果的である。さらに、マスクの洗浄および交換の頻度をより減ずることもできる。

【0121】また、この発明に係る金属膜の製造方法において、蒸着工程を実施している間、支持基体を冷却するようにすれば、支持基体が不所望にも加熱されることを防止でき、金属膜の良好な剥離性を得るためにより有効となる。

【0122】また、この発明に係る金属膜の製造方法において、無電解めっき工程の前に、第1の金属層の少なくとも表面を無電解めっきの触媒となる物質で置換めっきする、置換めっき工程を実施すれば、第1の金属層を構成するために用いられる金属の選択範囲が広がり、そのため、蒸発源の温度 T をより下げることが可能となり、結果的に、剥離性の良好な金属膜を優れた再現性をもって製造することができるとともに、第1の金属層を形成するための蒸着量を少なくしても、無電解めっきに対する触媒能のより高い物質を第1の金属層の表面に析*

*出させることによって、良好な無電解めっきを実施することが可能になる。

【0123】また、第1の金属層を形成するにあたって、マスクを使用すれば、たとえばフォトリソグラフィおよびエッチングの工程を実施しなくても、パターンニングされた金属膜を得ることができ、パターンニングされた金属膜を得るための工程を簡素化することができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】この発明に係る金属膜の製造方法の一実施形態を説明するためのもので、この製造方法に備える典型的な工程を断面図で示している。

【図2】この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法の第1の実施形態を説明するためのもので、この製造方法に備える典型的な工程を断面図で示している。

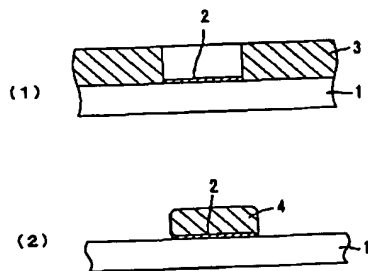
【図3】この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法の第2の実施形態を説明するためのもので、この製造方法に備える典型的な工程を断面図で示している。

【図4】この発明に係る実施例1の蒸着条件と剥離性の結果を示すグラフである。

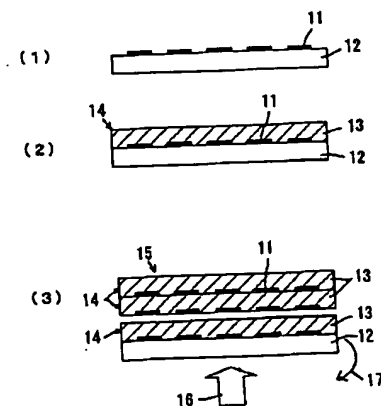
20 【符号の説明】

- 1, 12, 22 支持基体
- 2 第1の金属層
- 3 マスク
- 4 第2の金属層
- 11, 21 金属膜
- 13, 24 セラミックグリーンシート
- 14, 25 複合体
- 15, 27 生の積層体

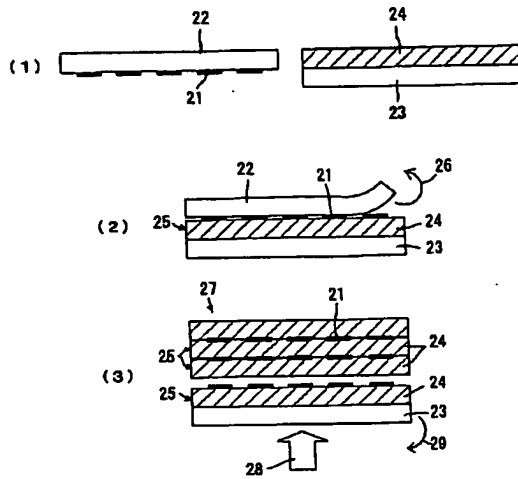
【図1】



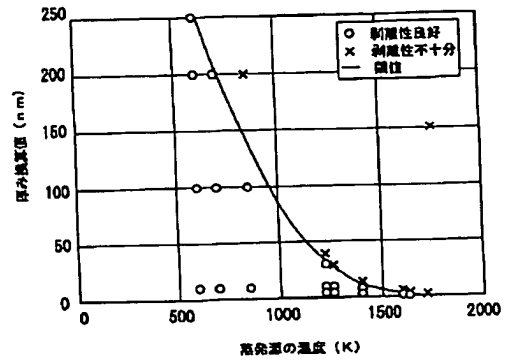
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷H 0 1 G 4/12
4/30

識別記号

3 6 4
3 0 1
3 1 1

F I

H 0 1 G 4/12
4/30

ターマコード (参考)

3 6 4 5 E 0 8 2
3 0 1 C
3 1 1 D

F ターム (参考) 4F100 AB01C AB01D AB02C AB03
 AB10C AB16D AB17C AB17D
 AB18C AB21C AB23C AB24C
 AB25C AH06A AK01A AK03A
 AK17A AK41A AK52A AK80A
 AT00B BA04 BA07 BA10B
 BA10D EH66 EH662 EH71
 EH712 GB41 JL14
 4K022 AA02 AA41 BA01 BA04 BA06
 BA08 BA14 BA16 BA18 BA35
 CA08 CA15 CA20 CA21 DA01
 4K029 AA04 AA11 BA01 BA02 BA03
 BA04 BA05 BA08 BA09 BA10
 BA18 BB02 BD00 BD02 CA01
 EA01 EA08 GA03
 4K044 AA16 AB02 BA02 BA04 BA06
 BA08 BA10 BB03 BB10 BC14
 CA13 CA15
 5E001 AB03 AC04 AC09 AH03 AH07
 AH09 AJ01
 5E082 AB03 BC40 EE05 EE18 EE19
 EE37 EE39 FG54 LL01 LL02
 MM24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.